



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 3 月 2 5 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 0 8 1 0 7 6 号

出 願 人

Applicant (s):

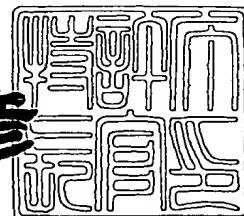
松下電器産業株式会社

RECEIVED
2000.03.03
10:10:03 AM 100076

2 0 0 0 年 3 月 3 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 1 2 8 3 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033710025

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 3/58

【発明の名称】 水素発生装置

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 田口 清

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 富澤 猛

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 鶴飼 邦弘

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 庄野 敏之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市城東区今福西 6 丁目 2 番 6 1 号 松下精工
 株式会社内

 【氏名】 北河 浩一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9301762

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素発生装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料供給部、燃料改質用水供給部、CO浄化用空気供給部、改質触媒体ならびにCO変成触媒体および／またはCO浄化触媒体を備え、かつ前記燃料供給部から下流側に向けて改質触媒体、CO変成触媒体、CO浄化触媒体の順に配置してなる水素発生装置であって、さらに前記改質触媒体の下流側に触媒飛散防止手段が設けられている水素発生装置。

【請求項 2】 前記改質触媒体と前記CO変成触媒体との間、および前記CO変成触媒体とCO浄化触媒体との間に、前記飛散防止手段が設けられてなる請求項 1 記載の水素発生装置。

【請求項 3】 前記飛散防止手段が、フィルターである請求項 1 または 2 記載の水素発生装置。

【請求項 4】 前記フィルターが、金属、セラミックスもしくはこれらの複合体からなる繊維で構成されるフィルター、または金属、セラミックスもしくはこれらの複合体からなるメッシュ形状、ハニカム形状または発泡体形状のフィルターである請求項 3 記載の水素発生装置。

【請求項 5】 前記フィルターの温度が、改質ガスがメタン化する温度よりも高い請求項 3 または 4 記載の水素発生装置。

【請求項 6】 前記フィルターの圧力損失を検知する圧力検知装置を前記フィルターの上流側および下流側に設けてなる請求項 3～5 のいずれかに記載の水素発生装置。

【請求項 7】 前記フィルターに近接する位置に温度検知装置を設けてなる請求項 3～6 のいずれかに記載の水素発生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池などの燃料に用いられる水素を発生させる水素発生装置に

関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、車載用、家庭用燃料電池に用いる水素は、メタン、プロパン、ガソリン、灯油などの炭化水素系燃料、メタノールなどのアルコール系燃料、またはジメチルエーテルなどのエーテル系燃料を、水蒸気を加えて加熱した改質触媒に接触させて発生させている。

通常、炭化水素系燃料は500～800℃程度、アルコールやエーテル系燃料は200～400℃程度の温度で改質される。このとき、高温で反応させるほど発生する一酸化炭素(CO)の濃度が高くなるため、CO変成触媒を用いてCOと水蒸気を反応させ、CO濃度を0.1～1%程度にまで低減させている。

しかし、このような機構により水素を発生させる従来の水素発生装置は、これらの改質触媒体、CO変成触媒体およびCO触媒体の間には、飛散を防止するような手段は設置されていなかった。

【0003】

触媒の飛散を防止する手段が設置されていない場合、水素発生装置を起動させる際に熱衝撃が触媒体に加わり、車載した場合には振動によって触媒体が破壊し、長期間使用すると脱落した触媒成分が触媒体の下流側に飛散する可能性がある。

この場合、飛散した改質触媒は改質ガスをメタン化し、飛散したCO変成触媒はCOの選択酸化を阻害したり、逆シフト反応によってCO濃度を増加させるため、装置全体の効率低下を招く一つの要因となっていた。

【0004】

このように従来の方法は、化学プラントなどで定常運転のみを行い、頻繁な起動操作を必要としない用途には大きな問題はないが、車載用や家庭用燃料電池のように、運転の停止および始動を繰り返したり、激しい振動がある用途では、多くの問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

以上のような事実に鑑み、本発明は、前述のような水素発生装置の問題点を解消するために、触媒体の飛散による影響を無くし、長期間にわたり安定に動作する水素発生装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前述の目的を達成するために、燃料供給部、燃料改質用水供給部、CO浄化用空気供給部、改質触媒体ならびにCO変成触媒体および／またはCO浄化触媒体を備え、かつ前記燃料供給部から下流側に向けて改質触媒体、CO変成触媒体、CO浄化触媒体の順に配置してなる水素発生装置であって、さらに前記改質触媒体の下流側に触媒飛散防止手段が設けられている水素発生装置に関する。

この場合、前記改質触媒体と前記CO変成触媒体、および前記CO変成触媒体とCO浄化触媒体との間に前記飛散防止手段を設けるのが好ましい。

また、前記飛散防止手段は、フィルターであるのが好ましい。

【0007】

このようなフィルターとしては、金属、セラミックスもしくはこれらの複合体からなる繊維で構成されるフィルター、または金属、セラミックスもしくはこれらの複合体からなるメッシュ形状、ハニカム形状または発泡体形状のフィルターであるのが好ましい。

また、前記フィルターの温度は、改質ガスがメタン化する温度よりも高いのが好ましい。

また、前記フィルターの圧力損失を検知する圧力検知装置を前記フィルターの upstream および downstream に設けるのが好ましい。

また、前記フィルターに近接する位置に温度検知装置を設けるのが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。

（第1の実施の形態）

図1は本発明の実施の形態1の概略構成図である。

図 1 に示す水素発生装置において、燃料は燃料供給部 1 から導入し、水蒸気を燃料改質用水供給部 2 から加える。燃料と水蒸気が混合された原料ガスは、熱交換フィン 3 を有する流路を通して加熱される。そして、加熱用バーナー 5 で加熱された改質触媒体 4 に接触して反応し、改質ガスを生成する。このとき、排気口 6 からは、燃焼排ガスを排気する。ついで、この改質ガス中に含まれる CO 量を CO 変成触媒体 7 によって低減する。さらに、固体高分子型燃料電池で使用するためには CO を数 ppm レベルまで除去する必要があるため、CO 浄化用空気供給部 8 から微量の空気を導入し、CO 浄化触媒体 9 によって CO を酸化除去する。CO を除去した改質ガスは改質ガス出口 10 から例えば燃料電池へ供給する。

【0009】

そして、改質触媒体 6 と CO 変成触媒体 7 のの下流側には、それぞれ第一フィルター 11 および第二フィルター 12 を設置する。

また、反応器を一定温度に保つために、装置の各部分は断熱材で覆ってもよい。触媒体としては従来からのものでよく、改質触媒体には Ni 触媒、CO 変成触媒体としては Cu-Zn 触媒、CO 浄化触媒体としては Pt 触媒をそれぞれ用いるのが好ましい。

【0010】

改質ガスを発生させるための燃料は、都市ガス（天然ガス）、プロパン、灯油、ガソリン、メタノール、ジメチルエーテルなどがある。このとき、改質方法も水蒸気を加える水蒸気改質や、空気を加えて行う部分改質、さらに両方の反応を組み合わせた改質方法などがある。

ここでは、燃料として天然ガスを用い、水蒸気改質させた場合に代表させて説明する。ただし、他の燃料を用いたり、部分改質や部分改質と水蒸気改質を組み合わせた改質方法であっても、生成する改質ガスの組成が多少変化し、改質時の温度条件が変化するものの、本手法を適用することができる。

【0011】

本発明の水素発生装置の動作と特性について説明する。

燃料は燃料供給部 1 から導入し、燃料に対して 3 倍程度の水蒸気を水供給部 2 から加える。混合された原料ガスは加熱用バーナー 4 で加熱され、500℃～8

00℃程度に加熱された改質触媒体6に接触して反応し、改質ガスが生成する。この改質ガス中には水素の他に10%程度のCOを含むため、CO変成触媒体7によって、一酸化炭素を数千ppm～1%程度まで低減する。さらに、固体高分子型燃料電池で使用するためにはCOを数ppmレベルまで除去する必要があるため、空気供給部8から微量の空気を導入しCO浄化触媒体9によってCOを酸化除去する。COを除去した改質ガスは改質ガス出口10から燃料電池へ供給する。

【0012】

前述のように、車載用や家庭用燃料電池システムの場合、頻繁に起動、停止を繰り返す必要があり、このとき各触媒体には激しい熱衝撃が与えられる。また、特に車載用の場合、走行時に振動が加わることになる。このような条件下で長期間装置を作動させると、触媒体が徐々に割れたり、微粉化が進行する。このとき、触媒体自体の反応性に対して大きな影響はないが、触媒体から脱落した触媒粉末が下流側に飛散する。このようにして触媒粉末が飛散した場合、粉末は飛散が生じた触媒体の下流側にある触媒体で主に捕集される。具体的には、改質触媒はCO変成部で、CO変成触媒はCO浄化部で捕集される。

【0013】

通常、炭化水素の改質触媒として適用可能な触媒は、CO変成触媒が作動する温度条件でメタン化触媒として働くため、改質触媒体から飛散した触媒粉末は、結果的にメタン転換率を低下することになる。また、CO変成触媒体からの飛散粉末もCO浄化触媒体に捕集されると、同様に悪影響を及ぼすことになる。CO浄化部では、空気を加えてCOを選択的に酸化するが、CO浄化触媒体上に捕集されたCO変成触媒は、CO酸化の選択性を低下させるとともに、CO浄化触媒の下流部付近まで達したCO変成触媒は、逆シフト反応によって二酸化炭素と水素を反応させ、CO濃度を上昇させる。

【0014】

一方、本実施の形態のように改質触媒体とCO変成触媒体の下流側にそれぞれ第1フィルター11と第2フィルター12を設置した場合には、上記のように飛散した触媒粉末がCO変成触媒体やCO浄化触媒体へ捕集されることがなく長期

間安定に装置を作動させることができる。

【0015】

このとき、改質触媒体 6 下流部の第一フィルター 11 は、実質的にメタン化反応が進行しない温度となるようにするのが好ましい。メタン改質反応は温度に依存する平衡反応であるため、300～400℃程度の温度領域では、メタン化反応が進行する。このため、メタン転換率は低下することになる。本実施の形態では第一フィルター 11 を改質触媒体 6 の下流部に近接させることによって改質触媒体 6 に近い温度にするのが好ましい。なお、実質的にメタン化反応が進行しない温度というのは、目標とする装置のメタン転換率によるが、通常はメタン濃度が 1～5% を越えない温度領域のことをいう。

【0016】

第 1 フィルター 11 および第 2 フィルター 12 としては、金属、セラミックスもしくはこれらの複合体からなる繊維で構成されるフィルター、または金属、セラミックスもしくはこれらの複合体からなるメッシュ形状、ハニカム形状または発泡体形状のフィルターを用いるのが好ましい。

フィルターの製造方法としては、ステンレス鋼、ガラス、石英などの耐熱性材料からなるウールを数センチメートルの厚さになるように管内部に設置してもよいし、あらかじめ数ミリメートルの厚さに圧縮成型してもよい。

これらは、飛散してくる触媒粉末を捕集できる構造で、使用条件下で十分に安定な材質である。そして、表面が多孔性で、通過するまでに飛散した触媒の半分以上が捕集されるという効果がある。

【0017】

また、本実施の形態では、第 1 フィルター 11 と第 2 フィルター 12 を通常の細い経路中に設置したが、フィルター面積が大きくなるように、フィルター部の経路を太くしたり、フィルターの形状を湾曲させることによって、目詰まりによるフィルターの圧力損失増加を抑制することができる。

また、フィルターの目詰まりによって、圧力損失が大きくなるため、第 1 フィルター 11、第 2 フィルター 12 の上流側と下流側に圧力検知器を設けることが好ましい。フィルターの圧力損失が大きくなると、燃料などを送るためのポンプ

などに負荷がかかり、効率が低下する。そこで、フィルター前後の圧力を検知することによって、第1フィルター11と第2フィルター12による圧力損失を求め、あらかじめ決めておいた基準値に達したときに、フィルターを交換すると、長期間安定に水素発生装置を作動させることができる。

【0018】

本実施の形態では、燃料電池として固体高分子型のものを用い、CO濃度をppmレベルまで除去する必要があるため、改質触媒体、CO変成触媒体、CO浄化触媒体をすべて設置した場合について述べたが、燃料電池部がCOを数百～数千ppm程度含んだ改質ガスで作動するものであれば、CO浄化触媒体は無くてもよい。

【0019】

また、メタノールやジメチルエーテルのような燃料を用いた場合には、300℃前後の低い温度で改質が可能であり、改質後のCO濃度が比較的低下するため、CO変成触媒体を設置しなくてもCO浄化触媒体のみで動作可能な場合もある。この場合は、改質触媒にCO変成触媒と類似の触媒、例えば銅-亜鉛系触媒を用いるため、飛散する触媒粉末は本実施例のCO変成触媒が飛散したものと同一影響があり、改質触媒体の下流部にフィルターを設置することが好ましい。

【0020】

また、本実施の形態では、燃料を水蒸気改質した例について述べたが、水蒸気の代わりに空気を加えて部分改質をおこなった場合には、改質ガスに含まれる水素の割合が減少するが、触媒体上で改質と同時に燃焼反応が起こり、触媒体の加熱が容易になる。また、空気と水蒸気を同時に加えた場合には、水蒸気改質と部分改質の中間の特性が得られる。

また、改質触媒体にはNi系、CO変成触媒体としてはCu-Zn系、CO浄化触媒体としてはPt系の触媒成分をそれぞれ用いるのが好ましいが、本発明においては、改質反応、CO変成反応、CO浄化反応それぞれに活性を有する触媒成分であれば、特にこれに限定されることはない。

【0021】

触媒体の形状として、ペレット形状のものを用いたが、ハニカムに担持した触

媒体など、他の形状のものも用いられる。

また、本実施例では飛散防止手段としてフィルターを用いたが、触媒粉末の飛散を防止する手段であれば、触媒体下流側経路の途中に改質ガスの流れを利用した吹き溜まりを作って捕集したり、経路の管内部に表面処理を加えて粉末を吸着させるなども可能である。

【0022】

（第2の実施の形態）

本発明の第2の実施の形態について説明する。本実施の形態は図2に示すように、改質触媒体下流側の第一フィルター31を実質的にメタン化反応が進行する温度とし、第一フィルター31に近接して熱電対33とこれに接続する計測器34を設置してあり、作用効果の大部分は実施の形態1と類似である。したがって、異なる点を中心に本実施の形態を説明する。

【0023】

図2は本実施の形態の概略構成図である。第1フィルター31は改質触媒体26とCO変成触媒体27の中間付近に設置しており、温度も両者の中間である400～500℃となっている。第1フィルター31に改質触媒体26からの飛散触媒が捕集されると、メタン化反応が進行する温度であるため発熱する。この発熱量は第1フィルター31に捕集された飛散触媒量に比例し、近接して設置してある熱電対33によって温度を検知することによって、第1フィルターに捕集された飛散触媒量を見積もることができる。第1フィルター31の温度があらかじめ決めておいた基準値に達したときに、フィルターを交換すると、長期間安定に水素発生装置を作動させることができる。

【0024】

なお、本実施の形態では、図2に示すようにフィルターの下流側から熱電対を近接させたが、装置の構成によっては上流側、側面、または管の外部に近接させることもできる。また、温度検知装置は、サーミスタやバイメタルなど、温度を検知して信号が得られる検知手段を用いることもできる。

以下に実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

【0025】

【実施例】

《実施例1》

Ni系の改質触媒体6、Cu-Zn系のCO変成触媒7、およびPt系のCO選択酸化触媒体9をそれぞれ、図1に示す水素発生装置に充填した。ステンレス製で線径0.1 μ mの金属繊維からなる第1フィルター11と第2フィルター12を改質触媒体6とCO変成触媒体7の下流側にそれぞれ設置した。脱硫した都市ガスを燃料供給部1より毎分50リットル、水蒸気を水供給部2より毎分150リットル導入し、加熱用バーナー4によって改質触媒体6の温度が約800℃となるように加熱して反応させた。

【0026】

改質触媒体6通過後の改質ガス組成をガスクロマトグラフィで測定したところ、水蒸気を除いて、水素約80%、CO約11%、二酸化炭素約9%、メタン濃度0.05%であった。また、CO変成触媒体7通過後の改質ガス組成は、メタンとCOがそれぞれ0.05%、および0.3%であった。さらに、CO浄化触媒体9通過後で、CO濃度は8ppmであった。また、第1フィルター11と第2フィルター12の温度を測定すると、それぞれ700℃、150℃であった。

【0027】

水素発生装置を一度停止、続いて始動させた。さらに停止、始動動作を1500回繰り返して、同様に改質ガス組成を測定したところ、メタン濃度は、第1フィルター11通過前後、及びCO変成触媒体7通過後で、どれも0.06%であった。CO濃度はCO浄化触媒体9通過後で9ppmであった。第1フィルター11、及び第2フィルター12前後の圧力を測定し、初期との圧力損失の差を調べると、それぞれ20mAq、及び40mAqであった。装置からフィルターを取り出し、付着した触媒粉末の重量を測定したところ、第1フィルター11は12g、第2フィルター12は38gの重量増加が見られた。

【0028】

《実施例2》

実施例1の水素発生装置と燃料電池、及び駆動用モーターを連結させて乗用車

に搭載し、2万km走行試験を行った。走行後、実施例1と同じく改質ガス組成をガスクロマトグラフィで測定したところ、メタン濃度は、第1フィルター11通過前後、及びCO変成触媒体7通過後で、どれも0.08%であった。CO濃度はCO浄化触媒体9通過後で10ppmであった。

【0029】

《実施例3》

実施例1で第1フィルター31を図2のに示すように、改質触媒体26とCO変成触媒体27の中間の位置に設置した。第1フィルター31に接触するように熱電対33を設置し、熱電対33の信号は計測器34で読みとった。

脱硫した都市ガスを燃料供給部21より毎分50リットル、水蒸気を水供給部22より毎分150リットル導入して反応させたところ、水素約80%、CO約11%、二酸化炭素約9%、メタン濃度0.05%であった。また、CO変成触媒体27通過後の改質ガス組成は、メタンとCOがそれぞれ0.05%、および0.3%であった。さらに、CO浄化触媒体29通過後で、CO濃度は8ppmであった。

【0030】

実施例1と同様に、水素発生装置を一度停止、続いて起動させた。さらに停止、起動動作を1500回繰り返して、改質ガス組成を測定したところ、メタン濃度は、改質触媒体26通過後で0.06%、CO変成触媒体27通過後で、5.5%であった。CO濃度はCO変成触媒体27通過後で0.3%、CO浄化触媒体29通過後で10ppmであった。また、第1フィルター31の温度を初期値と比較すると15℃上昇していた。装置から第1フィルター31を取り出し、付着した触媒粉末の重量を測定したところ、第1フィルター31は12gの触媒粉末が付着していた。第1フィルター31を新しいものに取り替え、再び水素発生装置を起動させたところ、メタン濃度は、第1フィルター31通過前後、及びCO変成触媒体27通過後で、それぞれ0.06%であった。また、CO濃度はCO浄化触媒体29通過後で9ppmであった。

【0031】

《比較例1》

実施例 1 で第 1 フィルター 11 と第 2 フィルター 12 を取り除き、都市ガスと水を反応させた。脱硫した都市ガスを燃料供給部 1 より毎分 50 リットル、水蒸気を水供給部 2 より毎分 150 リットル導入して反応させたところ、水素約 80 %、CO 約 11 %、二酸化炭素約 9 %、メタン濃度 0.05 % であった。また、CO 変成触媒体 7 通過後の改質ガス組成は、メタンと CO がそれぞれ 0.05 %、および 0.3 % であった。さらに、CO 浄化触媒体 9 通過後で、CO 濃度は 8 ppm であった。

実施例 1 と同様に、水素発生装置を一度停止、続いて起動させた。さらに停止、起動動作を 1500 回繰り返して、改質ガス組成を測定したところ、メタン濃度は、改質触媒体 6 通過後で 0.06 %、CO 変成触媒体 7 通過後で、5.5 % であった。CO 濃度は CO 変成触媒 7 通過後で 0.3 %、CO 浄化触媒 9 通過後で 350 ppm であった。

【0032】

【発明の効果】

以上の実施例と比較例の装置の評価結果を比較すると明らかなように、本発明によると、装置の運転停止、作動の繰り返しや、激しい振動による触媒の飛散による影響を防止し、長期間にわたって安定に動作する水素発生装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施の形態に係る水素発生装置の概略構成図である。

【図 2】

本発明の第 2 の実施の形態に係る水素発生装置の概略構成図である。

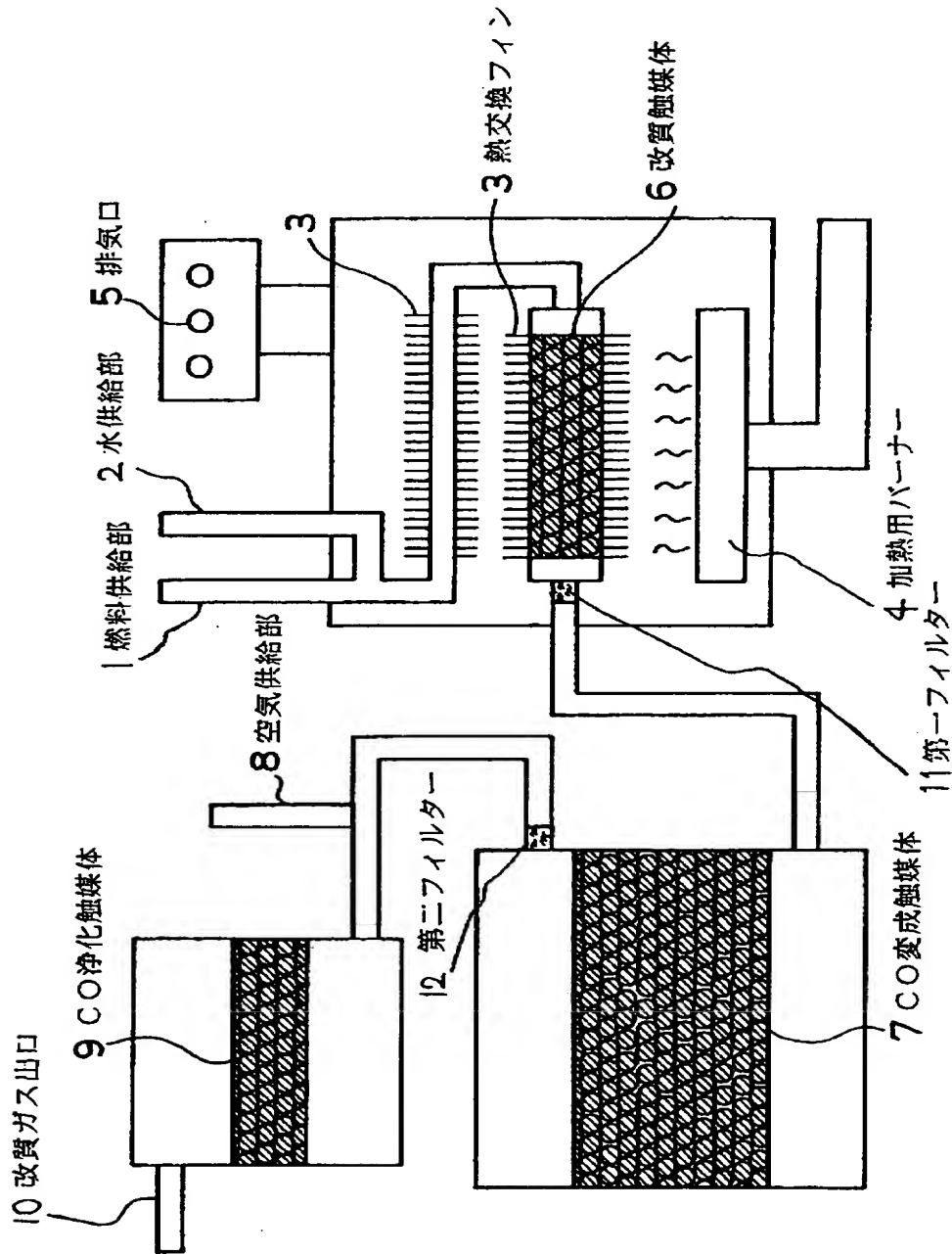
【符号の説明】

- | | |
|------|---------|
| 1、21 | 燃料供給部 |
| 2、22 | 水供給部 |
| 3、23 | 熱交換フィン |
| 4、24 | 加熱用バーナー |
| 5、25 | 排気口 |

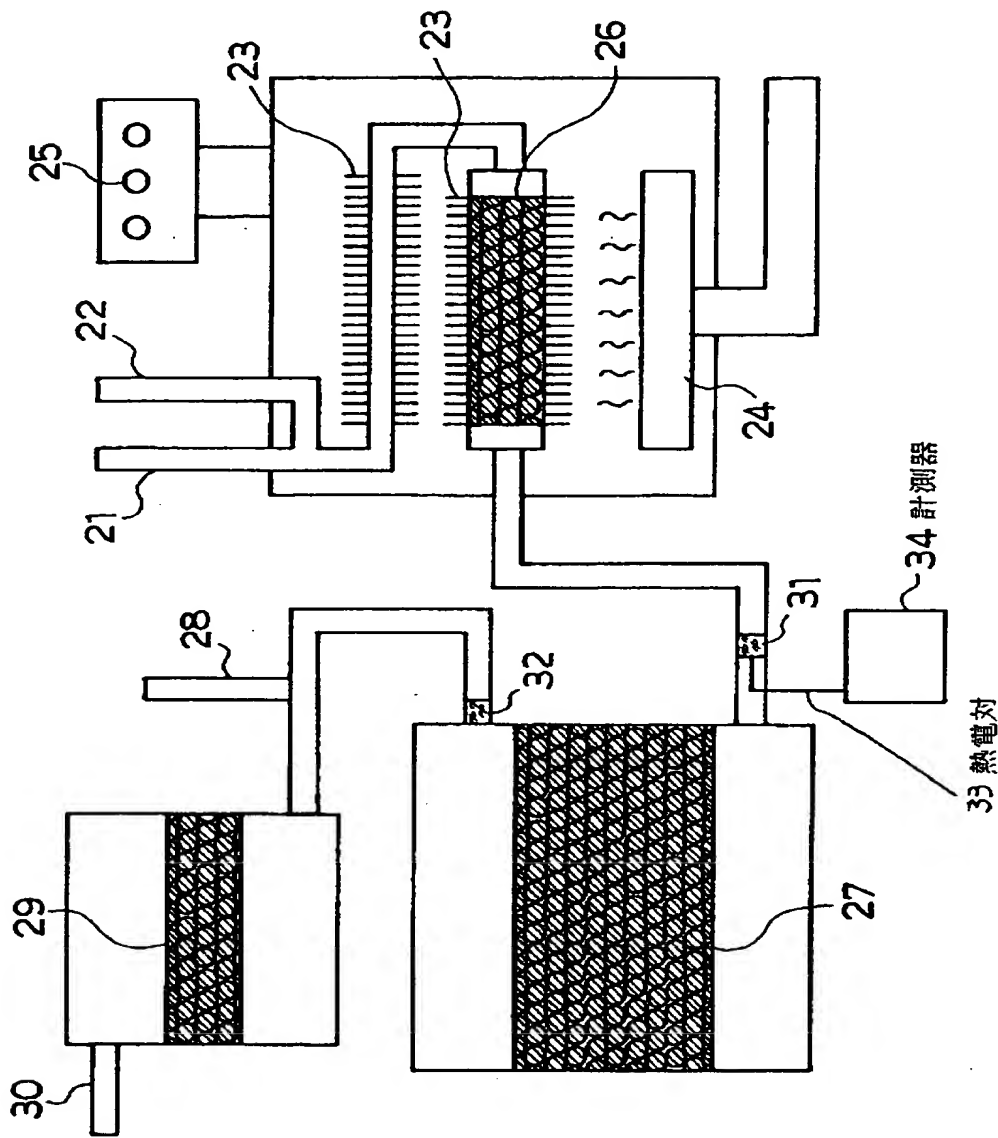
- 6、2 6 改質触媒体
- 7、2 7 C O 変成触媒体
- 8、2 8 空気供給部
- 9、2 9 C O 浄化触媒体
- 1 0、3 0 改質ガス出口
- 1 1、3 1 第一フィルター
- 1 2、3 2 第二フィルター
- 3 3 熱電対
- 3 4 計測器

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒体の飛散による影響を無くし、長期間にわたり安定に動作する水素発生装置を提供すること。

【解決手段】 燃料供給部、燃料改質用水供給部、CO浄化用空気供給部、改質触媒体ならびにCO変成触媒体および／またはCO浄化触媒体を備え、かつ前記燃料供給部から下流側に向けて改質触媒体、CO変成触媒体、CO浄化触媒体の順に配置してなる水素発生装置であって、さらに前記改質触媒体の下流側に触媒体飛散防止手段が設けられている水素発生装置。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第081076号
受付番号	59900273447
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 3月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 3月25日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社